

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets : C08B 37/00, C08K 5/55, C07F 5/02, C08K 5/51		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/47658</b> (43) Date de publication internationale: 18 décembre 1997 (18.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01035 (22) Date de dépôt international: 11 juin 1997 (11.06.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/07271 12 juin 1996 (12.06.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GUERIN, Gilles [FR/FR]; 17, avenue Edouard Detsille, F-95600 Eaubonne (FR); ILIOUPOULOS, Ilias [FR/FR]; 49, rue Gabriel Lame, F-75012 Paris (FR); BAYOUZET, Bruno [FR/FR]; 13, rue de la Boutillerie, F-44120 Vertou (FR); DERIAN, Paul-Joël [FR/US]; 5 Wood Hollow Road, Lawrenceville, NJ 08648 (US). (74) Mandataire: DUTRUC ROSSET, Marie-Claude; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont requies.	
(54) Title: ASSOCIATION OF A MONOMER, OLIGOMER, POLYMER COMPRISING AT LEAST ONE HYDROXYL GROUP, WITH A COMPLEXING AMPHIPHILIC COMPOUND (54) Titre: ASSOCIATION D'UN MONOMERE, OLIGOMERE, POLYMERE COMPRENANT AU MOINS UN GROUPE HYDROXYLE, AVEC UN COMPOSE AMPHIPHILE COMPLEXANT (57) Abstract The invention discloses the association of at least one monomer comprising at least one hydroxyl grouping, of at least one oligomer or of at least one polymer, of which at least one of the monomer units comprises at least one hydroxyl grouping, with at least one complexing amphiphilic compound of formulae: (I) $R_n - X - (OH)_{3-n}$ or (II) $R_m - W - (OH)_{4-m}$ , formulae in which X is a boron, phosphorus or aluminium atom, W is a titanium or zirconium atom. The invention also discloses the mixture of the said association, and more particularly of a polymer of which at least one of the monomer units comprises at least one hydroxyl grouping, with at least one surfactant. (57) Abrégé La présente invention a trait à l'association d'au moins un monomère comprenant au moins un groupement hydroxyle, d'au moins un oligomère ou d'au moins un polymère, dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupement hydroxyle, avec au moins un composé amphiphile complexant de formules suivantes: (I) $R_n - X - (OH)_{3-n}$ ou (II) $R_m - W - (OH)_{4-m}$ , formules dans lesquelles X est un atome de bore, de phosphore ou d'aluminium, W est un atome de titane ou de zirconium. La présente invention concerne par ailleurs le mélange de l'association précitée, et plus particulièrement d'un polymère dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupement hydroxyle, avec au moins un tensioactif.			

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Autriche	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkéménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Malï	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Lichtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

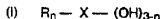
**ASSOCIATION D'UN MONOMERE, OLIGOMERE, POLYMERE  
COMPRENANT AU MOINS UN GROUPE HYDROXYLE,  
AVEC UN COMPOSE AMPHIPHILE COMPLEXANT**

- 5 La présente invention a trait à l'association d'au moins un monomère, oligomère ou polymère comportant au moins un groupement hydroxyle, avec un composé amphiphile complexant.
- Elle concerne par ailleurs le mélange de l'association précitée, et plus particulièrement d'au moins un polymère dont au moins l'une des unités monomères
- 10 comprend au moins un groupement hydroxyle, avec au moins un tensioactif.
- Dans beaucoup de formulations on utilise des solutions aqueuses de polymères hydrosolubles comprenant des groupes hydroxylés, et de tensioactifs. Les tensioactifs sont utilisés comme agents dispersant, mouillant, émulsifiant et les polymères hydrosolubles comme épaississants par exemple.
- 15 Les gammes de concentrations accessibles en général sont limitées, et l'on assiste dans la plupart des cas à des phénomènes d'incompatibilité entre les deux composés. En effet, l'augmentation de ces derniers conduit à des séparations de phases. Ces phénomènes physiques sont connus et décrits dans la littérature. On citera à titre d'exemple l'article de L. PICULLEL et al. (Advances in Colloid Interface Sci., 41,
- 20 p.149-178, 1992) qui classe les différentes séparations de phases dans des solutions aqueuses contenant des tensioactifs et des polymères en terme de ségrégations de phases associatives ou ségrégalives, selon la nature, plus particulièrement les charges respectives du polymère et du tensioactif en présence.
- Pour rendre les mélanges de polymère et de tensioactif compatibles, il est connu
- 25 de greffer chimiquement sur le polymère, des groupements hydrophobes. Le polymère peut alors s'associer avec un tensioactif ce qui induit une augmentation de viscosité des mélanges dans certaines gammes de concentrations et de rapports de concentrations entre le polymère et le tensioactif. Ce type de comportement est bien connu et décrit dans la littérature. On citera à titre d'exemples les articles de LOYEN et al. (Langmuir,
- 30 11, p. 1053-1056, 1995), de MAGNY et al. (Progr. Colloid polym. Sci, 89, p.118-121, 1992) de Mc CORMICK et al. (Encyclopedia of polymer Science and Engineering, Eds Wiley-interscience, New-York, vol.17, p.730). On peut également citer le comportement de produits commerciaux dérivés de polysaccharides naturels comme les alkyl guar commercialisés par Rhône-Poulenc.
- 35 La présente invention a pour but de proposer une solution alternative à celle connue, décrite ci-dessus.
- En effet, la présente invention permet de rendre compatible un polymère dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupement hydroxyle, avec

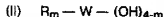
- au moins un tensioactif par exemple, sans avoir recours à une modification chimique du polymère en question, telle que le greffage. La solution proposée par la présente invention consiste en effet simplement à mettre en contact ledit polymère avec un composé amphiphile complexant approprié, ce dernier s'associant au polymère par une
- 5 liaison chélatante au moins.

- La présente invention peut aussi être mise en oeuvre avec un monomère ou un oligomère. L'association, avec le composé amphiphile complexant, de ce type de composés de faible poids moléculaire, permet de modifier les propriétés tensioactives du complexant. Ceci peut notamment être avantageux pour stabiliser ou déstabiliser des
- 10 émulsions par exemple.

- Ainsi, la présente invention a pour objet une association d'au moins un monomère comprenant au moins un groupement hydroxyle, au moins un oligomère ou au moins un polymère, dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupement hydroxyle, avec au moins un composé amphiphile complexant de formule
- 15 suivante :



ou



ou leurs sels, formules dans lesquelles :

- 20 - X est un atome de bore, de phosphore ou d'aluminium,  
 - W est un atome de titane ou de zirconium,  
 - n est égal à 1 ou 2,  
 - m est égal à 1, 2 ou 3,  
 - R, identiques ou différents, correspondent au radical :  $R^1 - E - Y_z -$ , avec :
- 25 - y et z, identiques ou différents, égaux à 0 ou 1,  
 - R<sup>1</sup> représentant une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 40 atomes de carbone et pouvant être substituée par au moins un motif perfluoré et/ou siloxane, ou représentant un radical aromatique substitué par au moins une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou
- 30 ramifiée, comprenant 1 à 40 atomes de carbone et pouvant être substituée par au moins un motif perfluoré et/ou siloxane,  
 - E représentant le radical  $- [O - CH_2 - C(R^2)H]_p$ , dans lequel R<sup>2</sup> correspond à un atome d'hydrogène ou à un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone et p est compris entre 0 et 200,
- 35 - L correspondant à un groupement pontant comprenant au moins un hétéroatome du type soufre, azote, oxygène,

- Y correspondant à une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aliphatique ou aromatique, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée par au moins un motif perfluoré ou un motif siloxane.

- 5 L'invention permet donc d'apporter une solution simplifiée au problème de compatibilisation de tels polymères avec des tensioactifs.

Ainsi, la compatibilité du polymère modifié avec un autre tensioactif est améliorée, car on peut augmenter les concentrations des mélanges de polymère modifié et du tensioactif sans avoir de séparation de phases.

- 10 Par ailleurs on peut obtenir une augmentation importante de la viscosité des mélanges de polymère modifié par complexation et d'un tensioactif par rapport à des mélanges de polymère non modifié et d'un tensioactif.

Par ailleurs, on peut modifier les propriétés tensioactives du composé amphiphile complexant par ajout d'un oligomère ou d'un monosaccharide notamment.

- 15 Un autre avantage est que l'on peut moduler ce mode d'association par la variation d'un paramètre physico-chimique comme la température, le pH ou encore par l'ajout d'un tiers composé (dé)stabilisant la complexation par exemple.

Par ailleurs, on a constaté que les polymères ainsi traités peuvent s'auto-associer et donner des solutions aqueuses présentant une viscosité supérieure à celle du même polymère non complexé.

- 20 Mais d'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Le composé amphiphile complexant (ou composé complexant), entrant comme élément constitutif de l'association selon l'invention, peut donc correspondre à l'une des deux formules (I) et (II) ci-dessous :

- 25 (I)  $R_n - X - (OH)_{4-n}$

ou



ou leurs sels, formules dans lesquelles :

- X est un atome de bore, de phosphore ou d'aluminium,  
 30 - W est un atome de titane ou de zirconium,  
 - n est égal à 1 ou 2,  
 - m est égal à 1, 2 ou 3,  
 - R<sub>1</sub>, identiques ou différents, correspondent au radical :  $R^1 - E - L_y - Y_z -$ , avec :  
 - y et z, identiques ou différents, égaux à 0 ou 1,  
 35 - R<sup>1</sup> représentant une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 40 atomes de carbone et pouvant être substituée par au moins un motif perfluoré et/ou siloxane, ou représentant un radical aromatique substitué par au moins une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou

ramifiée, comprenant 1 à 40 atomes de carbone et pouvant être substituée par au moins un motif perfluoré et/ou siloxane,

- E représentant le radical  $-\text{[O}-\text{CH}_2-\text{C(R}^2\text{)H}]_p$ , dans lequel  $\text{R}^2$  correspond à un atome d'hydrogène ou à un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone et p est compris entre 0 et 200,

- L correspondant à un groupement pontant comprenant au moins un hétéroatome du type soufre, azote, oxygène, de préférence l'azote ou l'oxygène.

- Y correspondant à une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aliphatique ou aromatique, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée par au moins un motif perfluoré ou un motif siloxane.

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention si au moins deux des radicaux R précités étaient liés entre eux de manière à former un cycle.

- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention,  $\text{R}^1$  représente une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 20 atomes de carbone et pouvant être substituée par au moins un motif perfluoré et/ou siloxane, ou représentant un radical aromatique substitué par au moins une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 20 atomes de carbone et pouvant être substituée par au moins un motif perfluoré et/ou siloxane.

- Selon un mode de réalisation préféré de l'invention,  $\text{R}^1$  représente une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 20 atomes de carbone.

En ce qui concerne le radical  $\text{R}^2$ , il représente de préférence un atome d'hydrogène.

- En outre, p est plus particulièrement compris entre 0 et 20.

Plus particulièrement, le radical L est choisi parmi les groupes du type cétone, carbamate, amide, éther, ester, ammonium, urée, sulfure, sulfamide.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, ledit complexant correspond à la formule (I).

- De préférence, X représente le bore.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un composé amphiphile complexant de formule (I) dans laquelle X représente le bore et dans laquelle p défini auparavant est supérieur ou égal à 1.

- Tout ce qui a été indiqué auparavant concernant les définitions préférées des divers radicaux et coefficients stoechiométriques reste valable et en sera pas repris maintenant.

Les monomères, oligomères ou polymères comprenant au moins un groupement hydroxyle, entrant comme deuxième élément constitutif de l'association selon l'invention, vont maintenant être décrits.

5 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on utilise un monomère ou un oligomère comprenant au moins un groupement hydroxyle. Il est précisé ici et pour toute la description, que dans le cas des oligomères, on entend des composés dont au moins l'une des unités monomères comprennent au moins un groupement hydroxyle. De préférence, on utilise un monomère ou un oligomère comprenant au moins deux groupements hydroxyle.

10 En tant que composé de ce type, on peut citer les composés comprenant une fonction diol, triol, acide  $\alpha$ -hydroxycarboxylique ou encore acide dicarboxylique. A titre d'exemple de tels composés, et sans intention de s'y limiter, on peut mentionner le pentane diol 1,2 ou 1,3, le benzène diol, le 1,2,3-pentane triol, le mannitol, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide glycolique, l'acide lactique.

15 On peut aussi mettre en oeuvre des monomères ou des oligomères comportant au moins une fonction osidique.

Ainsi, à titre de monomères et d'oligomères osidiques convenables, on peut citer sans intention de se limiter le glucose, le mannose, le galactose, le fructose, le xylose, ainsi que les monomères et oligomères décrits dans l'article de R.J. FERRIER, 20 *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 1978, vol.35, p.31-81, 1978.

Il est à noter que tout ce qui vient d'être indiqué concernant les monomères et oligomères comprenant au moins un groupement hydroxyle est particulièrement approprié lorsqu'il s'agit d'une association avec un composé de formule (I). De préférence, cette association est particulièrement avantageuse lorsque X correspond au bore. 25

Selon un second mode de réalisation de l'invention, on met en oeuvre des polymères comprenant au moins un groupement hydroxyle. Plus particulièrement, on désigne des polymères dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupement hydroxyle. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise 30 des polymères dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins deux groupements hydroxyle.

On préfère en outre utiliser des polymères présentant une masse moléculaire supérieure ou égale à 2000 g/mole, de préférence supérieure ou égale à 10<sup>5</sup> g/mole.

35 Parmi les polymères convenables, on peut citer les polymères comprenant au moins une unité osidique.

On peut de même citer les polymères synthétiques tels que l'alcool polyvinylique, ou encore le poly(méthacrylate de glycéryle) par exemple.

En ce qui concerne les polymères possédant au moins une unité osidique, conviennent tout particulièrement les polysaccharides, naturels ou modifiés, d'origine animale, végétale, les biogommages.

5 A titre de polysaccharides naturels, on peut citer sans se limiter, les alginates, la gomme guar, la gomme caroube, la gomme de Tara, la gomme de cassia, la gomme de Karaya, les carraghénanes, les dérivés de la chitine, comme le chitosan, les amidons, les galactomannanes, les glucomannanes, le dextran.

10 En tant que polysaccharides modifiés pouvant entrer dans le cadre de la présente invention, on peut mentionner notamment les dérivés de la cellulose comme les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose et ses dérivés, l'hydroxypropyl-méthylcellulose, l'hydroxybutylméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'éthylméthyl-cellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, ainsi que, d'une manière générale, les autres dérivés hydroxyalkylés de la cellulose.

15 Comme biogommages pouvant être utilisées dans la composition faisant l'objet de la présente invention, on peut citer notamment les polysaccharides obtenus par fermentation sous l'action de bactéries ou de champignons appartenant par exemple Xanthomonas, au genre Arthrobacter, au genre Azobacter, au genre Agrobacter, au genre Alcaligènes, au genre Rhizobium, au genre Sclerotium, au genre Corticium, au genre Sclerotinia.

20 A titre d'exemple de biogommages, on peut citer plus particulièrement la gomme xanthane, les scléroglycans, les succinoglycans.

Il est à noter que les polysaccharides mentionnés auparavant peuvent être employés sous forme native ou modifiée chimiquement de manière à leur conférer un caractère ionique ou non ionique différent de la forme native.

25 Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant plusieurs des monomères, oligomères, ou polymères cités, ainsi que leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, on met en œuvre un polymère comprenant au moins un groupement osidique susceptible de former un chélate avec l'atome de bore présent dans le complexant  
30 préféré de l'invention.

Parmi les groupements osidiques répondant à cette définition, on peut citer ceux figurant dans l'article de R.J. FERRIER, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 1978, vol.35, p.31-81, 1978. Parmi les exemples non limitatifs de polymères répondant à cette définition, on trouve les polymères comportant des unités galactose et/ou mannose  
35 présentant des groupements diols en position cis 1,2 ou 1,3 comme les hydrocolloïdes issus de procédés de fermentation ou naturels tels que les galactomannanes (gommages de guar, de caroube, de tara, de cassia) ou les glucomannanes comme le konjac, les dérivés de ces polycarbohydates modifiés de façon à présenter un caractère cationique



comme les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés cationiques (JAGUAR C13S, JAGUAR C162 commercialisés par RHONE-POULENC), les dérivés non ioniques comme les hydroxypropylguars, les dérivés anioniques (carboxyméthylguars) ou les dérivés mixtes non ioniques/anioniques comme les carboxyhydroxypropylguars ou non ioniques/cationiques comme les ammonium-hydroxypropyl-guars.

On peut aussi utiliser les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans le brevet EP 281 360.

De façon préférentielle, on utilisera les polysaccharides comme les galactomannanes ou les glucomannanes et leurs dérivés.

La synthèse des composés amphiphiles complexants va maintenant être décrite.

Dans le cas particulier des composés complexants comprenant du bore, on peut mettre en oeuvre, pour leur synthèse, des procédés employant des réactifs du type des organométalliques ou encore des organolithiens. Selon cette méthode, on met en contact le réactif précité avec, par exemple un trialkylborate, dans un solvant anhydre. Le produit obtenu peut être ensuite facilement hydrolysé pour donner la forme acide.

On peut aussi mettre en oeuvre des réactions d'hydroboration. Selon cette voie, on met en contact une oléfine, et plus particulièrement un composé présentant une fonction vinylique terminale, avec un borane ou un dérivé. A l'issue de la réaction, on effectue une hydrolyse pour obtenir la forme acide.

Par borane ou dérivé, on entend un composé présentant des groupements de type :  $(H)_n - B - (XR)_{3-n}$  dans laquelle n est compris entre 1 et 3, X représente le soufre ou l'oxygène et R identiques ou différents peuvent être des radicaux alkyle, ou alkylaryle comprenant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes. Les radicaux R peuvent encore être liés entre eux de manière à former un cycle.

A titre d'exemple de composés de type borane, c'est-à-dire dans lesquels X représente l'oxygène, convient particulièrement bien à cette réaction le catéchoiborane.

A titre d'exemple de composés de type dérivé du borane, c'est-à-dire dans lesquels X représente le soufre, on peut citer le dithiaborane. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant des boranes halogénés et leurs complexes avec des monoalkyl- ou dialkyl- sulfures. Par exemple, le complexe de dibromoborane avec le diméthylsulfure est un composé convenable de ce type.

Cette réaction est mise en oeuvre dans un solvant qui est par exemple du type des éthers cycliques, saturés ou non, tels que le tétrahydrofuranne, ou du type chloré comme notamment le dichlorométhane.

La réaction a lieu sous atmosphère anhydre, et de plus particulièrement peut avoir lieu sous azote ou argon.

Les agents complexants employés dans le procédé selon l'invention peuvent aussi être préparés à partir d'acides aminoalkylboroniques, les acides aminoarylboroniques ou de leurs sels. La réaction consiste à mettre en contact ledit acide boronique avec un composé possédant au moins une fonction carboxylique, sous forme acide ou sous

5 forme de sel.

Plus particulièrement, le réactif est un acide aminophénylboronique. Par ailleurs, la fonction amine est de préférence une fonction amine primaire.

De manière préférée, on fait réagir le composé aminoarylboronique sous la forme de son sel.

10 En ce qui concerne le composé comprenant au moins une fonction acide carboxylique, on utilise plus particulièrement des acides comprenant un atome de carbone et jusqu'à 26 atomes de carbone, saturés ou insaturés. On peut notamment citer les acides butyrique, caprique, caproïque, laurique, myristoléique, oléique.

On peut de même utiliser des tensioactifs comprenant de telles fonctions comme

15 les acides alkylpolyoxyalkylénés, les acides alkylarylpolyoxyalkylénés comprenant au moins une fonction acide carboxylique terminale. Plus particulièrement, le nombre de carbone est compris entre 1 et 40. De plus, le nombre de motifs oxyalkylénés, tels que oxyéthylène, oxypropylène ou leurs mélanges, est compris entre 2 et 100.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant tout composé

20 tensioactif du type des dérivés sulfonés en alpha des acides gras, les alkylbétaines, les alkylaminobétaines, les alkylimidopropionates, les alkylamphoacétates, les alkylidiamphoacétates par exemple.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé comprenant au moins une fonction carboxylique est mis en oeuvre sous la forme d'un carboxylate de

25 métal alcalin ou alcalino-terreux.

Selon une variante particulièrement avantageuse, la réaction est mise en oeuvre en présence d'un agent de couplage.

Les agents préférés sont choisis parmi les carbodiimides, de formule :

$R - N = C = N - R$ , formule dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, sont

30 des radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, linéaires, ramifiés ou cycliques, des radicaux aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, ou alkylaryles, lesdits radicaux R pouvant éventuellement comprendre une fonction ammonium quaternaire. Parmi les agents particulièrement appropriés, on peut citer le N,N'-dicyclohexyle carbodiimide, le chlorure de 1-éthyl-3(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide, le dernier étant préféré.

35 La réaction peut avoir lieu dans tout solvant approprié, comme le tétrahydrofuranne ou la N-méthylvinylpyrrolidone, et de manière avantageuse dans l'eau.

En mettant en oeuvre un agent de couplage, on constate de manière tout à fait avantageuse que la réaction peut avoir lieu à température ambiante. En l'absence de cet agent, la réaction a lieu à une température inférieure ou égale à la température d'ébullition du solvant employé.

- 5 Lorsque le solvant employé est l'eau, la réaction est mise en oeuvre à un pH compris plus particulièrement entre 5 et 11, de préférence 6 et 10. Il est à noter que ce pH dépend de la nature de l'agent de couplage mis en oeuvre et de la solubilité des réactifs dans le mélange réactionnel.

- 10 La réaction peut être mise en oeuvre sous air ou sous une atmosphère inerte comme l'azote ou un gaz rare tel que l'argon.

Comme cela a été indiqué auparavant, la présente invention a pour objet l'association d'un composé amphiphile complexant tel qu'il vient d'être décrit avec au moins un monomère, un oligomère ou un polymère comprenant au moins un groupement hydroxyle.

- 15 Avec cette association, on obtient une nouvelle espèce amphiphile, présentant plus particulièrement un caractère hydrophile augmenté, dont le caractère tensioactif est modifié par rapport au comportement de l'agent complexant initial.

- Ce nouveau caractère peut être exploité pour déstabiliser ou stabiliser des gels, des émulsions ou des suspensions dans de nombreux domaines d'application, tels que  
20 la cosmétique, la détergence, le nettoyage industriel avec notamment le traitement des métaux, l'agrochimie, la santé, la préparation de peintures et de papiers, l'exploitation du pétrole, le bâtiment, l'agrochimie, etc.

- Ainsi que cela a été mentionné plus haut, la présente invention a de même trait à un mélange d'au moins un tensioactif avec l'association précitée, c'est-à-dire  
25 comprenant le composé amphiphile complexant et un monomère, oligomère ou polymère comprenant au moins un groupe hydroxyle. En ce qui concerne la définition de l'agent complexant et les mono-, oligo- et polymères, tout ce qui a été dit auparavant reste valable et ne sera donc pas repris dans cette partie.

- On peut mettre en oeuvre des tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotériques. On pourra notamment se référer à l'ouvrage  
30 "Handbook of Industrial Surfactants", Gower Publishing Company, 1993 pour plus de précisions à cet égard. A titre d'exemples non limitatifs, on peut tout particulièrement citer les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alcools gras éthoxylés, les alkylamphoacétates, les alkylamphodiactates, les alkylamphopropionates, les  
35 alkylamphodipropionates, les alkylsulfonates, les dérivés amphotères des alkylpolyamines, notamment comme l'AMPHIONIC XL® commercialisé par RHONE-POULENC.

Il est à noter qu'un tel mélange permet d'obtenir des solutions homogènes stables sans séparation de phases. Il permet aussi d'obtenir des solutions dont la rhéologie peut être modulée par la concentration relative du tensioactif ajouté dans la solution comprenant l'association selon l'invention, c'est-à-dire le composé amphiphile complexant et le mono-, oligo- ou polymère comprenant au moins un groupe hydroxyle.

Parmi les applications possibles et avantageuses de la présente invention, on peut citer l'exploitation du pétrole, avec plus particulièrement les boues de forage et de manière plus précise les fluides de complétion ou encore mieux les fluides de fracturation.

Rapidement, il est rappelé que les fluides de fracturation ont pour objet d'ouvrir des brèches dans la roche du gisement afin de permettre l'évacuation des hydrocarbures vers la surface. Pour cela, ces fluides doivent être suffisamment visqueux, voire gélifiés, pour s'infiltrer dans les canaux de la roche. Ils comprennent en outre généralement des particules en suspension qui vont favoriser la fracturation et l'ouverture d'orifices. Par la suite, ce gel est déstabilisé ce qui permet l'évacuation des hydrocarbures.

On introduit le mélange ou l'association selon l'invention dans des conditions de concentration et de pH telles qu'il y ait gélification. Pour détruire le gel, il suffit de modifier par exemple le pH du milieu par ajout d'un composé approprié.

Il est à noter que ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque l'association selon l'invention comprend au moins un composé amphiphile complexant avec au moins un polymère tel que défini auparavant, c'est-à-dire dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupe hydroxyle.

De préférence, le composé amphiphile complexant répond à la formule (I) dans laquelle X représente le bore.

En outre, cette application est particulièrement appropriée dans le cas où la composé amphiphile complexant correspond à la formule (I) dans laquelle X représente le bore et dans laquelle p est supérieur ou égal à 1.

Le fluide de fracturation selon l'invention comprend plus particulièrement 0,1 à 1,5 % en poids de polymère dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupement hydroxyle. De préférence, la teneur en polymère dans le fluide est comprise entre 0,2 et 0,8% en poids. A titre de polymère particulièrement convenable, on peut mentionner le guar et ses dérivés. En ce qui concerne la teneur en composé amphiphile complexant, elle est comprise entre 0,01 et 10 % en poids par rapport au polymère, et de préférence entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au polymère. De préférence, le composé amphiphile complexant correspond à la formule (I) et de préférence X représente le bore.

D'une manière générale, le fluide de fracturation comprend les composés tels qu'ils sont décrits dans l'ouvrage "Reservoir Stimulation", Ed. Mickael J. Economides et Kenneth G. Nolte, Schlumberger Educational Services, 1987.

- 5      Ainsi, le fluide selon l'invention peut comprendre en outre les additifs classiques de ce type de fluide. Ainsi, il peut contenir des agents retardants, complexants, comme la triéthanolamine, les  $\alpha$ -hydroxyacides tels que l'acide lactique, l'acide glycolique ainsi que leurs sels.

Le fluide peut aussi comprendre des charges minérales contribuant à conserver une perméabilité élevée de la roche, comme la silice, le sable.

- 10      Il peut comprendre de même des additifs permettant de réduire le gonflement des argiles comme le chlorure de sodium, le chlorure de potassium.

L'une des applications possible de cette association ou du mélange selon l'invention concerne la papeterie.

- 15      On peut ainsi employer l'association selon l'invention, ou bien son mélange avec un tensioactif, comme rétenteur de charges, qui sont en général du carbonate de calcium, du dioxyde de titane, lors de la fabrication de la feuille de papier. Ils peuvent aussi être employés lors du couchage du papier comme agent modifiant la rhéologie du milieu afin d'obtenir une couche homogène eu moment de l'application et du séchage.

- 20      Il est à noter que ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque l'association selon l'invention comprend au moins un composé amphiphile complexant avec au moins un polymère tel que défini auparavant, c'est-à-dire dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupe hydroxyle.

De préférence, le composé amphiphile complexant répond à la formule (I) dans laquelle X représente le bore.

- 25      En outre, cette application est particulièrement appropriée dans le cas où la composé amphiphile complexant correspond à la formule (I) dans laquelle X représente le bore et dans laquelle p est supérieur ou égal à 1.

- 30      Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'association précitée peut trouver une application dans le domaine de la fabrication des peintures aqueuses, en tant qu'agent épaississant permettant une répartition optimale, et stable au stockage, des charges et pigments dans la formulation. Il est à noter que l'épaississant joue aussi un rôle lors de l'application de la peinture en évitant les coulures et les pleurages.

- 35      A noter enfin que l'association ou le mélange selon l'invention peuvent aussi être employés dans les domaines de la cosmétique, de la détergence, de la pharmacie ou de l'agrochimie, en tant qu'agent modifiant la rhéologie du milieu..

En ce qui concerne ces applications, on peut utiliser de même que précédemment tous les agents complexants amphiphiles décrits. Toutefois, ceci est particulièrement

approprié dans les cas où l'agent complexant répond à la formule (I). De préférence, X dans ladite formule représente le bore.

Un mode de réalisation particulièrement avantageux correspond à l'emploi dans l'association d'un composé amphiphile complexant correspondant à la formule (I) dans laquelle X représente le bore et dans laquelle p est supérieur ou égal à 1.

Enfin, il est à nouveau indiqué que l'association ou le mélange selon l'invention peuvent trouver des applications dans tout domaine où un agent modificateur des propriétés tensioactives est nécessaires.

Dans ce cas, on préfère utiliser des association ou des mélanges selon l'invention, dans lesquels on met en oeuvre un monomère ou un oligomère comprenant au moins un groupe hydroxyle.

Des exemples concrets mais non limitatifs de la présente invention vont maintenant être présentés.

#### EXEMPLES 1 A 3 : Synthèse des agents complexants

##### 20 EXEMPLE 1

Cet exemple a pour objet la synthèse de l'acide 3-octylamido phénylboronique  
formule :  $(\text{HO})_2\text{B} - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NHCO} - \text{C}_8\text{H}_{17}$

On mélange dans 200 ml d'eau, 1 g d'hémisulfate de l'acide 3-(N-amino phénylboronique avec 0,9 g d'octanoate de sodium. Le mélange a lieu sous argon à 25°C.

On ajoute alors 1,02 g de chlorure de 1-éthyl-3(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (Aldrich).

Après 4 heures sous agitation, le produit résultant est filtré, lavé à l'eau et à l'acétonitrile. On obtient un produit pur après recristallisation dans un mélange eau/acétonitrile.

##### EXEMPLE 2

Cet exemple a pour objet la synthèse de l'acide 3-(N-phénylacétamido) 1-dodécyl dodécaéthylène glycolether boronique, de formule :



On mélange dans 200 ml d'eau, 1 g d'hémisulfate de l'acide 3-aminophénylboronique avec 8,2 g d'éthanoate de sodium de 1-dodécyl dodécaéthylène glycol éther. Le mélange a lieu sous argon à 60°C.

On ajoute alors 1,02 g de chlorure de diméthylaminopropyl 1,3 - éthyl 3 carbodiimide (Aldrich).

Après 15 heures sous agitation, on ajoute 50 ml d'une solution aqueuse à 1M de chlorure de sodium.

On extrait le produit résultant avec du dichlorométhane.

Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur colonne.

Après élimination de l'éluant, puis d'acétonitrile dans lequel le produit a été dilué, on obtient un produit visqueux.

#### 15 EXEMPLE 3

Cet exemple a pour objet la synthèse de l'acide dodécylboronique, de formule :  $(\text{HO})_2\text{B}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ .

On mélange 6,38 g de 1-dodécène avec 5 g de catécholborane sous argon pendant 4 heures à 100°C.

La température du milieu est ramenée à 25 °C.

On effectue ensuite l'hydrolyse du produit obtenu en ajoutant 50 ml d'eau.

On obtient un précipité brun que l'on filtre et que l'on recristallise dans l'eau chaude puis dans l'heptane chaud.

25

#### **EXEMPLES 4 A 7 : Association d'un polymère et de l'agent complexant**

Dans les exemples qui vont être présentés, on utilisera la nomenclature suivante :

- 30
- produit A : agent complexant,
  - polymère B : polymère comportant au moins un groupement hydroxyle.
  - produit C : tensioactif possédant des propriétés amphiphiles.

35 Par ailleurs, toutes les caractérisations rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre RTS-II de Rhéometrics. Lorsqu'aucune précision n'est apportée dans le mode opératoire sur la géométrie utilisée, celle-ci est par défaut un cone-plan 50 mm. de plus, sauf indication contraires, les mesures sont faites à une température de 25°C.

Le guar utilisé est un polymère Meyproguar CSA 200/50.

L'alcool polyvinylique employé est le produit 25/140 Rhodoviol commercialisé par Rhône-Poulenc.

- 5 Le docéyl sulfate de sodium (SDS) et l'octaéthylène glycol monododécyl ether (C<sub>12</sub>(OE)<sub>8</sub>) proviennent de la société Fluka.

L'imidure de sodium vient de la société Merck.

#### EXEMPLES 4

10

Dans les exemples suivants (4a et 4b), on montre que l'ajout de tensioactif complexant A améliore les propriétés rhéologiques d'un polymère B en solution : augmentation de la viscosité et des modules élastiques et visqueux.

- 15 On constate qu'il y a différents comportements selon la concentration relative de A par rapport à celle de B :

- viscoélasticité : augmentation importante des modules élastique et visqueux ainsi qu'une modulation du caractère viscoélastique du milieu ( $G^* > G'$  ou  $G' > G^*$ ) (tableau 1a et 1d) ;

- 20 le guar seul (tableau 1 b) peut être également modifié (caractère rhéoépaississant - tableau 1c)
- rhéologie en écoulement : le comportement de rhéofluidification connu pour

Exemple 4a : B = guar / A = Complexant selon l'exemple 2

- 25 2,5 g d'une solution aqueuse à 1 % en guar et contenant 400 ppm de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck) est ajoutée à 2,5 ml d'une solution aqueuse contenant une concentration 2C de complexant et une concentration 2,2.C de NaOH.

La concentration en guar reste fixe et égale à 0,5 % en masse.

- 30 L'échantillon est laissé sous agitation pendant 24 heures puis ses caractéristiques rhéologiques ont été mesurées.

Tableau 1a : Le module élastique ( $G'$ ) et le module de perte ( $G''$ ) sont donnés pour chaque échantillon à des fréquences de 0,1 et 1 Hz (0,1Hz/1 Hz) pour une déformation de 10 %.



Concentration en complexant C (mol/l)	G' (Pa)	G'' (Pa)
0	0,4 / 3,8	1,1 / 4,4
3 · 10 <sup>-4</sup>	0,6 / 4,3	1,4 / 4,4
10 <sup>-3</sup>	13,7 / 22,5	6,7 / 4,5
10 <sup>-2</sup>	42 / 48,7	7,3 / 3,7

- 5 **Tableau 1b** : Une solution de guar (0,5 %) à une concentration nulle en produit C est soumise à des gradients de cisaillement croissants. Chaque gradient de cisaillement est appliqué pendant 40 secondes et la viscosité mesurée au bout de ce temps est donnée.

gradient de cisaillement (s <sup>-1</sup> )	viscosité (Pa.s.)
0,025	2,52
0,4	2,25
0,625	2,06
0,8	1,94

- 10 **Tableau 1c** : Une solution de guar (0,5 %) comprenant le complexant A selon l'exemple 2 (3 · 10<sup>-2</sup> mol/l) est soumise à des gradients de cisaillement croissants. Chaque gradient de cisaillement est appliqué pendant 60 secondes et la viscosité mesurée au bout de ce temps est donnée.

gradient de cisaillement (s <sup>-1</sup> )	viscosité (Pa.s.)
0,6	0,42
0,7	1,13
0,8	20,74

- 15 **Exemple 4b** : B = alcool polyvinylique / A = complexant selon l'exemple 2

Echantillon I : 1 g d'alcool polyvinylique est dissous dans 20 ml d'eau désionisée et laissée sous agitation pendant 24 heures. L'échantillon est alors caractérisé en rhéologie.

- 20 Echantillon II : 0,089 g de complexant et 0,02 ml d'une solution de soude (10 M) sont ajoutés à 10 ml de l'échantillon I. La solution est agitée pendant 1 heure puis caractérisée en rhéologie.

Tableau 1d : Le module élastique ( $G'$ ) et le module de perte ( $G''$ ) sont donnés pour chaque échantillon (I et II) à des fréquences de 1 Hz. La déformation appliquée est de 100 % pour l'échantillon I et de 10 % pour l'échantillon II.

échantillon	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)
I	$4,10 \cdot 3$	0,23
II	5,8	10,5

5

### EXEMPLES 5

- Dans les exemples suivants (5a et 5b), on montre que l'ajout de tensioactif complexant A permet de compatibiliser des systèmes mixtes ségrégatifs polymère B / tensioactif classique C (tableau 2 a) et aussi de donner lieu à une synergie au niveau rhéologique de ces systèmes (tableaux 2b et 2c).

Exemple 5a : A = complexant selon l'exemple 2 / B = guar / C = C12(OE)<sub>8</sub>

- Des échantillons dont les compositions sont données dans le tableau 2a, sont préparés en mélangeant les constituants suivants :
- une solution aqueuse à 1 % de guar et contenant 400 ppm de  $\text{NaN}_3$ ,
  - une solution aqueuse contenant le complexant et la soude à la même concentration que le complexant,
  - le tensioactif non ionique C.

Les échantillons sont laissés sous agitation pendant 24 heures puis sont caractérisés en rhéologie.

- Tableau 2a : Etat des mélanges

	complexant (mol/l)	
	0	10 <sup>-3</sup>
tensioactif non ionique (mol/l)	Etat du mélange	Etat du mélange
0	1 phase	1 phase
10 <sup>-4</sup>	1 phase	1 phase
10 <sup>-2</sup>	1 phase	1 phase
10 <sup>-1</sup>	2 phases (séparation)	1 phase

On observe une amélioration de la compatibilité du guar complexé par le composé A avec un autre tensioactif par rapport au mélange du guar seul avec cet autre tensioactif.

- 5 **Exemple 5b** : A = complexant selon l'exemple 1 / B = guar / C = SDS

L'échantillon est préparé en mélangeant les constituants suivants :

- 2,5 g d'une solution aqueuse à 1,5 % en guar et contenant 400 ppm de  $\text{NaN}_3$ ,
- 2,5 g d'une solution aqueuse contenant :
  - 10 - une concentration 2.Cs de SDS
  - une concentration 2R.Cs de complexant
  - une concentration 2R.Cs de NaOH.

R = (concentration en complexant / concentration en SDS).

- 15 L'échantillon est laissé sous agitation pendant 24 heures puis est caractérisé en rhéologie.

**Tableau 2a** : Le module élastique ( $G'$ ) et le module de perte ( $G''$ ) sont donnés pour chaque échantillon à des fréquences de 0,1 Hz pour une déformation de 10 %. Chaque échantillon est caractérisé par sa concentration Cs en SDS et son rapport R = 0 ou 0,1.

- 20 La concentration en guar reste fixée à 0,75 % en masse.

Cs (mol/l)	R = concentration en complexant / concentration en SDS			
	0		0,1	
	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)
0	0,8	2,2	-	-
$10^{-3}$	0,9	2,34	1,17	2,8
$10^{-2}$	0,47	1,5	11,6	4,5
$3 \cdot 10^{-2}$	0,34	1,22	43,7	3,6
$10^{-1}$	0,71	1,72	17,7	3,9
$1,6 \cdot 10^{-1}$	1,67	2,7	10,4	4,6

On observe un optimum des propriétés viscoélastiques du guar complexé associé avec un autre tensioactif (SDS) lorsque Cs =  $3 \cdot 10^{-2}$  mol/l et R = 0,1.

- 25

**Tableau 2c** : Le module élastique ( $G'$ ) et le module de perte ( $G''$ ) sont donnés pour chaque échantillon à des fréquences de 1 Hz pour une déformation de 10 %. Chaque échantillon est caractérisé par sa concentration Cs =  $1,6 \cdot 10^{-1}$  mol/l en SDS et son rapport R. La concentration en guar reste fixe à 0,75 % en masse.

R	G' (Pa)	G'' (Pa)
0	8,5	7,2
0,0025	9	7,8
0,01	16,7	7,4
0,025	29,1	6,4
0,1	18,8	7,5
0,3	11,2	6,4

On observe une augmentation importante des propriétés viscoélastiques des solutions de guar et de tensioactif SDS par ajout du tensioactif complexant A.

5

**EXEMPLE 6 :** A = complexant selon l'exemple 2 / B = guar

- Dans l'exemple suivant, on montre que les propriétés des systèmes précédemment décrits présentent un caractère variable et réversible en fonction des conditions physico-chimiques du pH du milieu.

- 2,5 g d'une solution aqueuse à 1 % en guar et contenant 400 ppm de  $\text{NaN}_3$  sont ajoutés à 2,5 g d'une solution aqueuse contenant le complexant ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l) et de la soude (concentration variable).

15

L'échantillon est laissé sous agitation pendant 24 heures. Son pH est mesuré avant chaque mesure rhéologique.

- Tableau 3 :** Le module élastique ( $G'$ ) et le module de perte ( $G''$ ) sont donnés pour chaque échantillon à des fréquences de 0,09 et 0,9 Hz (0,1 Hz / 1 Hz) pour une déformation de 10 %. Chaque échantillon est caractérisé par son pH.

20

Les concentrations en polymère et en complexant restent fixes et égales respectivement à 0,5 % en masse et  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

pH	G' (Pa)	G'' (Pa)
7,8	0,1 / 1,9	0,6 / 2,9
9,9	0,92 / 5,4	1,73 / 4,35
10,8	8,86 / 13,2	3,52 / 2,94

25

**EXEMPLES 7**

Cet exemple illustre la modification de l'hydrophilie de l'agent complexant de l'exemple 1 par addition d'un monomère osidique.

5

**Exemple 7a :**

On mélange l'agent complexant de l'exemple 1 avec divers quantités de mannitol et l'on effectue des mesures de tensiométrie à l'aide d'un tensiomètre LAUDA® TVT1.

10

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4a ci-dessous :

Système	tension superficielle (N/m)
eau pure	73
eau / NaOH ( $7 \times 1,3 \cdot 10^{-1} \text{M}$ ) / mannitol ( $5 \times 1,3 \cdot 10^{-1} \text{M}$ )	67,8
agent de l'exemple 1 ( $1,3 \cdot 10^{-1} \text{M}$ ) / NaOH ( $7 \times 1,3 \cdot 10^{-1} \text{M}$ )	40,1
agent de l'exemple 1 ( $1,3 \cdot 10^{-1} \text{M}$ ) / NaOH ( $7 \times 1,3 \cdot 10^{-1} \text{M}$ ) / mannitol ( $5 \times 1,3 \cdot 10^{-1} \text{M}$ )	49,6

Lorsque l'on ajoute le mannitol à l'agent complexant, on observe une diminution du pouvoir tensioactif, caractérisée par une augmentation de la tension superficielle de l'eau contenant l'agent complexant et le mannitol. L'influence du mannitol se retrouve aussi sur l'exemple suivant.

15

**Exemple 7 b :**

20

On mesure la concentration micellaire critique (CMC) de l'agent complexant selon l'exemple 1 seul ou en mélange avec du mannitol.

La mesure de la CMC est réalisée selon, la méthode décrite dans l'article de K. Kalyanasundaram et J.K. Thomas, Journal of the American Chemical Society, Vol. 99:7, page 2039.

25

Les mesures de la concentration micellaire critique (CMC) sont effectuées par fluorescence à l'aide d'un appareil SLM-Aminco SPF-500 Spectrofluorometer, la sonde solubilisée dans la solution aqueuse contenant le complexant est le pyrène (concentration :  $6 \cdot 10^{-7} \text{M}$ ) ; longueur d'onde d'excitation : 334 nm ; largeur de raie : 5 nm ; longueur d'onde d'émission : 350 et 500 nm ; largeur de raie : 0,5 nm.

30

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4b ci-dessous :

Système	CMC (mol/l)
agent complexant de l'exemple 1	0,09
agent complexant de l'exemple 1 / 9 eq. NaOH / 5 eq. mannitol	0,15

- L'ajout de mannitol provoque une augmentation de l'hydrophilie de l'agent  
5 complexant comme l'indique l'augmentation de la CMC.

## REVENDECATIONS

- 1/ Association d'au moins un monomère comprenant au moins un groupement hydroxyle, d'au moins un oligomère ou d'au moins un polymère, dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupement hydroxyle, avec au moins un composé amphiphile complexant de formule suivante :
- (I)  $R_n - X - (OH)_{3-n}$
- ou
- (II)  $R_m - W - (OH)_{4-m}$
- 10 formules dans lesquelles :
- X est un atome de bore, de phosphore ou d'aluminium,
  - W est un atome de titane ou de zirconium,
  - n est égal à 1 ou 2,
  - m est égal à 1, 2 ou 3.
- 15 - R, identiques ou différents, correspondent au radical :  $R^1 - E - L_y - Y_z -$ , avec :
- y et z, identiques ou différents, égaux à 0 ou 1,
  - R<sup>1</sup> représentant une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 40 atomes de carbone et pouvant être substituée par au moins un motif perfluoré et/ou siloxane, ou représentant un radical aromatique substitué
- 20 par au moins une chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 40 atomes de carbone et pouvant être substituée par au moins un motif perfluoré et/ou siloxane,
- E représentant le radical  $- [O - CH_2 - C(R^2)H]_p$  dans lequel R<sup>2</sup> correspond à un atome d'hydrogène ou à un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone et p
- 25 est compris entre 0 et 200,
- L correspondant à un groupement pontant comprenant au moins un hétéroatome du type soufre, azote, oxygène,
  - Y correspondant à une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aliphatique ou aromatique, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituée par au
- 30 moins un motif perfluoré ou un motif siloxane.
- 2/ Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé amphiphile complexant correspond à la formule (I).
- 35 3/ Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé amphiphile complexant est tel que X représente le bore.

- 4/ Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monomère comprend au moins deux groupements hydroxyle, et en ce que l'oligomère ou le polymère sont tels qu'au moins l'une de leurs unités monomères comprend au moins deux groupements hydroxyle.
- 5 5/ Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère et l'oligomère sont choisis parmi les composés comprenant une fonction diol, triol, acide  $\alpha$ -hydroxycarboxylique ou encore acide dicarboxylique, ou comprenant au moins une fonction osidique.
- 10 6/ Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère comprend au moins une unité osidique, et de préférence est choisi parmi les polysaccharides, naturels ou modifiés, d'origine animale, végétale, les biogommes.
- 15 7/ Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les polymères synthétiques tels que l'alcool polyvinylique, ou encore le poly(méthacrylate de glycéryle).
- 20 8/ Mélange d'une association selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et d'au moins un tensioactif.
- 25 9/ Mélange selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le tensioactif est choisi parmi les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alcools gras éthoxylés, les alkylamphocétates, les alkylamphodiacétates, les alkylamphopropionates, les alkylamphodipropionates, les alkylsultaines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines.
- 30 10/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour l'exploitation pétrolière, notamment dans les fluides de complétion, ou encore les fluides de fracturation.
- 35 11/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'association ou le mélange comprennent un polymère dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupe hydroxyle.



- 12/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans le domaine de la papeterie, comme agent rétenteur de charges ou agent modifiant la rhéologie de composition pour couchage du papier.
- 5 13/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'association ou le mélange comprennent un polymère dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupe hydroxyle.
- 10 14/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comme agent modifiant la rhéologie du milieu dans le domaine de la cosmétique, de la détergence, de la pharmacie, de l'agrochimie, du traitement des métaux.
- 15 15/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'association ou le mélange comprend au moins un polymère dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupe hydroxyle.
- 20 16/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comme agent modifiant les propriétés tensioactives du milieu.
- 25 17/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'association ou le mélange comprend au moins un monomère comprenant au moins un groupe hydroxyle, ou au moins un oligomère dont au moins l'une des unités monomères comprend au moins un groupe hydroxyle.
- 30 18/ Composé amphiphile complexant caractérisé en ce qu'il correspond à la formule (I) selon la revendication 1, dans laquelle X représente le bore et dans laquelle p est supérieur ou égal à 1.
- 35 19/ Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé amphiphile complexant est selon la revendication 18.
- 20/ Mélange selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, caractérisé en ce que le composé amphiphile complexant est selon la revendication 18.
- 21/ Utilisation d'une association ou d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, caractérisé en ce que le composé amphiphile complexant est selon la revendication 18.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/01035

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B37/00 C08K5/55 C07F5/02 C08K5/51

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B C08K C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category \* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Relevant to claim No.

A EP 0 528 461 A (COMPAGNIE DES SERVICES  
DOWELL SCHLUMBERGER S.A.) 24 February 1993  
-----

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 1997

Date of mailing of the international search report

24.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentkan 2  
NL - 2200 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

### Information on patent family members

PCT/FR 97/01035

Form PCTASA/210 (patent family annex) (July 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Déno. Internationale No  
PCT/FR 97/01035

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08B37/00 C08K5/55 C07F5/02 C08K5/51

Salon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08B C08K C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si celle est réutilisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents No. des revendications visées

A EP 0 528 461 A (COMPAGNIE DES SERVICES  
DOWELL SCHLUMBERGER S.A.) 24 février 1993  
-----

☐ Voir la suite du cadre C pour le fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'irréductible)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tout autre moyen
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieurement publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la thèse constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24.10.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5016 Patandian 2  
NL - 2000 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mazet, J-F

